

T S2/5/1

2/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

007452074 **Image available**

WPI Acc No: 1988-086008/198813

XRAM Acc No: C88-038518

XRPX Acc No: N88-064937

**Picture display cell comprising transparent plates and electrode -
covered by orientation layer formed by monomer and liquid crystal
material**

Patent Assignee: PHILIPS GLOEILAMPENFAB NV (PHIG)

Inventor: BROER D J

Number of Countries: 008 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 261712	A	19880330	EP 87201642	A	19870831	198813 B
JP 63064029	A	19880322	JP 87220529	A	19870904	198817
US 4892392	A	19900109	US 88267694	A	19881102	199010
JP 96003586	B2	19960117	JP 87220529	A	19870904	199607

Priority Applications (No Type Date): NL 862235 A 19860904

Cited Patents: 1.Jnl.Ref; DE 3027571; EP 137679; EP 184482

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 261712 A E 9

Designated States (Regional): CH DE FR GB LI NL

US 4892392 A 7

JP 96003586 B2 7 G02F-001/1337 Based on patent JP 63064029

Abstract (Basic): EP 261712 A

A picture display cell comprises two opposed transparent plates (1,2) which have on their facing sides a light transparent electrode (4,5) covered by an orientation layer (7). The ends of the plates (1,2) are sealed by a ring (3). A liq. crystal material (6) occupies the space between the plates (1,2) and the ring (3). The orientation layer (7) is formed from a monomer of low M.Wt. cpd. which is oriented in a field and then polymerised. Alternatively, a film of liquid crystalline monomer is provided as the orientation layer and is oriented and then polymerised.

USE/ADVANTAGE - Orientation of the layer (7) as a low M.Wt. cpd. is more rapid than orientation of a polymer.

1/13

Title Terms: PICTURE; DISPLAY; CELL; COMPRISE; TRANSPARENT; PLATE;
ELECTRODE; COVER; ORIENT; LAYER; FORMING; MONOMER; LIQUID; CRYSTAL;
MATERIAL

Derwent Class: A18; A85; L03; P42; P81; U14

International Patent Class (Main): G02F-001/1337

International Patent Class (Additional): B05D-003/06; C08F-020/28;

C08F-020/30; C08F-299/02; C09K-019/38; G02F-001/13

File Segment: CPI; EPI; EngPI

?

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-64029

⑬ Int.Cl.⁴

G 02 F 1/133

識別記号

3 1 7

庁内整理番号

7370-2H

⑭ 公開 昭和63年(1988)3月22日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 画像表示セルおよびこれに用いる単量体

⑯ 特 願 昭62-220529

⑰ 出 願 昭62(1987)9月4日

優先権主張 ⑱ 1986年9月4日 ⑲ オランダ(NL) ⑳ 8602235

㉑ 発 明 者 デイルク・ヤン・プロ オランダ国5621 ベーアー アインドーフエン フルーネール
バウツウエツハ1㉒ 出 願 人 エヌ・ベー・フィリッ オランダ国5621 ベーアー アインドーフエン フルーネ
プス・フルーイランベ
ンフアブリケン

㉓ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀

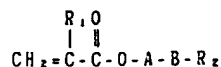
明 細 書

1. 発明の名称 画像表示セルおよびこれに用いる単量体

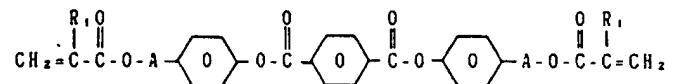
2. 特許請求の範囲

1. 対向面に光を透過する材料の電極を設けた2個の対向して配置した基板としての光を透過するプレート、前記電極上の配向層、前記プレートの端部間の封止リングおよび前記プレートと前記リングとの間の空間に配置した液晶材料からなる画像表示セルにおいて、配向層を初めに場において配向し、次いで重合する単量体または低分子化合物から形成したことを特徴とする画像表示セル。
2. 配向層を配向液晶(メタ)アクリレート単量体の重合により得られた重合体から形成した特許請求の範囲第1項記載の画像表示セル。
3. 前記単量体は次の式1、2または3:

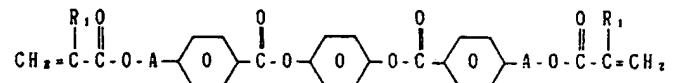
式1



式2



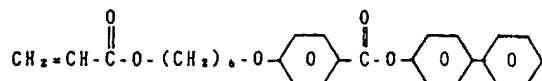
式3



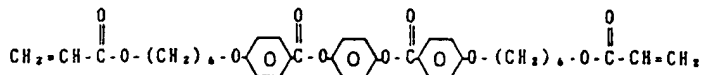
(式中、-A- はフレキシブル スペースを示し、-B- はメソゲニック基を示し、R は水素原子またはメチル基を示し、およびR₂はアルキル基、芳香族基、シアノ基またはその組合せを示す)で表わされるアクリレート単量体とする特許請求の範囲第1または2項記載の画像表示セル。

4. アクリレート単量体を次の式4、5または6:

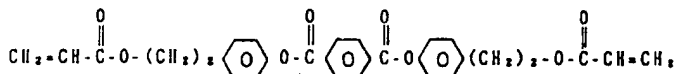
式4



式 5



式 6

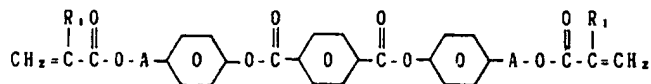


で表わされる単量体とした特許請求の範囲第 3 項記載の画像表示セル。

5. 配向層を重合する 1 または 2 種以上の単量体の混合物から形成した特許請求の範囲第 1 ~ 4 項のいずれか一つの項記載の画像表示セル。

6. 次の式 2 または 3 :

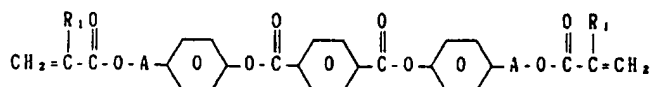
式 2



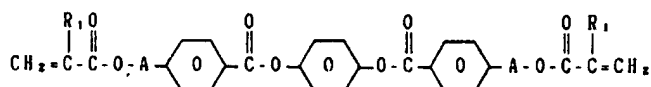
または 8 項記載の方法。

10. 単量体は次の式 2 または 3 :

式 2



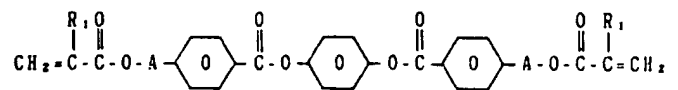
式 3



(式中、 R_1 は H または CH_3 を示し、および A は $-(\text{CH}_2)_x-$ 、 $-(\text{CH}_2)_x\text{O}-$ および $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ (ここに $x = 1 \sim 15$)、および $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y-$ (ここに $y = 1 \sim 8$) からなる群から選択したフレキシブル スペースを示す) で表わされるアクリレート単量体とする特許請求の範囲第 7 ~ 9 項のいずれか一つの項記載の方法。

11. 単量体フィルムを設ける前に、基板上に結合層を形成する特許請求の範囲第 7 ~ 10 項の

式 3



(式中、 R_1 は H または CH_3 を示し、および A は $-(\text{CH}_2)_x-$ 、 $-(\text{CH}_2)_x\text{O}-$ および $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ (ここに $x = 1 \sim 15$)、および $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_y-$ (ここに $y = 1 \sim 8$) からなる群から選択したフレキシブル スペースを示す) で表わされるアクリレート単量体。

7. 電極からなる画像表示セルの基板に配向層を形成する方法において、液晶単量体の被膜を設け、前記単量体を磁界または電界において与えられた角度で配向し、次いで重合することを特徴とする画像表示セルの基板に配向層を形成する方法。
8. 重合を化学線に露光して行う特許請求の範囲第 7 項記載の方法。
9. 単量体に光開始剤を単量体に対して 10 重量 % 以下の量で添加する特許請求の範囲第 7 ま

いずれか一つの項記載の方法。

12. 光開始剤を基板の表面に結合し、単量体に混合しない特許請求の範囲第 9 項記載の方法。
13. 基板に結合剤を設け、次いで光開始剤を設け、しかる後に単量体被膜を設け、および配向後単量体被膜の重合を紫外線の影響下で行う特許請求の範囲第 12 項記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は対向面に光を透過する材料の電極を設けた 2 個の対向して配置した基板としての光を透過するプレート、前記電極上の配向層、前記プレートの端部間の封止リング、および前記プレートと前記リングとの間の空間に配置した液晶材料からなる画像表示セル (picture display cell) に関する。また、本発明は電極からなる画像表示セルのために基体上に配向層を形成する方法、および配向層を形成する材料に関する。

この種の画像表示セルは米国特許第 4469409 号明細書に記載されており、画像表示セルにおいて配向層をガラス基板上に設け、配向層をシラン基

および有機重合体からなる芳香族環で変性したシラノールオリゴマーを有する均質混合物の被膜から形成している。上記米国特許明細書に記載されている然りネマチックタイプ (twisted nematic type (TN-タイプ)) の画像表示セルは高温によく耐えることができ、かつイミドまたはキナゾリン環を有する従来使用されている有機重合体より改良された基板に対する結合を有する配向層からなる基板から構成されている。基板上に重合体層を設ける方法は上記米国特許明細書の実施例1に記載されており、この場合には重合体の溶液を調製し、この溶液を紡糸技術により基板上に設けている。

ドイツ公告特許第2315541号明細書には、配向層を基板上に減圧での蒸着によって設けている。これらの蒸着技術により、 SiO_x 層を設け、この層上に多くの情報を蓄積している (H. A. van Speangおよび R. G. Aartsen氏「J. Appl. Phys.」56 (2)、p.251 ~ 262 (1984年7月15日))。この文献には形成する方法、測定および使用する装置

影響下で光透過性に妨害を生じやすくする欠点がある。

本発明においては、画像表示セルの配向層について更に研究をし、重合体層を基板上に設けることができ、この重合体層を配向でき、かつ配向後、固定できることを確かめた。重合体としては、特に R. Simon および H. J. Coles氏「Mol. Cryst. Liq. Cryst.」Vol. 102 (レタース)、p.43~48) に記載されている特殊な材料を使用することができる。この方法では良い結果が得られるが、しかし配向層が電界または磁界において完全に配向するまでに、使用する重合体により影響されるけれども、ある時間、例えば5分~1時間以上かかる欠点がある。本発明においては、上述する画像表示セルを構成する場合に、配向に要する時間を、数秒のように著しく短くできることを確かめ、この本発明は配向層を最初に場 (field) において配向し、次いで重合する単量体または低分子化合物から形成したことを特徴とする。このために、本発明において、画像表示セルのための電極から

が記載されている。しかしながら、画像表示セルに上記 SiO_x 配向層を使用することは、これらのセルにおいてネマチック液晶材料の配向に対して立体角の制限範囲のみを利用する欠点を有している。

ドイツ公開特許第3020645号明細書には重合体配向層を基板上に設ける画像表示セルが記載されており、この場合この重合体配向層自体が液晶である。電圧を切替える場合、液晶材料および重合体層は基板に対して直角にまたは平行に配向する。また、配向層は作動条件下で液晶相である。

特開昭52-146255号公報には液晶材料を有する画像表示セルが記載されており、この場合液晶材料の配向を磁石により配向する磁性粒子、例えば $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 針状粒子を混合して生じさせ、しかる後ガラスプレートの温度を上げ、高められた温度で液体結合剤を固化している。この手段では、磁性粒子を固定し、このために、また液晶材料が固定される。しかしながら、画像表示セルに針状 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を存在させることは、かかる粒子の

なる基板に配向層を形成する方法は液晶単量体の被膜を設け、この単量体を磁界または電界で与えられた角度に配向し、次いで重合することを特徴とする。

次いで、本発明を添付図面について説明する。

第1図において、1および2は基板として後述する光透過性の2個の対向して配置したプレート (oppositely relocated plates) を示しており、このプレートの対向側面に、例えば $\text{In}_2\text{O}_3\text{SnO}_2$ から作った電極4および5を設ける。好ましいネマチック液晶6を配向できる配向層7は電極を横切って設ける。セルは、電極および互に対向する配向層を有するかようにして形成した基板を対向し、かつ装置をリングにより封止し、および基板とリング3との間の空間に液晶材料6を充填して形成する。實際上、エポキシ化合物の接着層はリング3としてしばしば使用される。

實際上、本発明においては、液晶単量体を基板に設け、液晶単量体を液晶相に配置した後、電界または磁界で配向し、および配向後、単量体を、

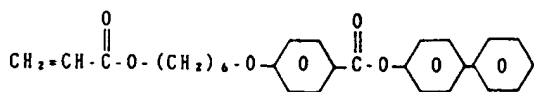
必要ならば、化学線 (aceinic light) にさらして重合する。他の方法では、単量体をネマチック-イソトロピック転移 (transition nematic-isotropic) 以上の温度まで加熱し、次いで場において単量体が再び液晶になる温度に冷却し、しかる後に重合を行うようにする。ネマチック基の光学軸の角度により影響するが、重合体層は順次に配置された液晶材料に傾斜配向 (tilted orientation) を誘導する。

特に、本発明においては、配向層を得るために、結晶性 (メタ) アクリレート単量体の液体膜から出発することができることを確かめた。この単量体は溶解でき、次いで生成溶液を基板上に既知の紡糸技術により薄膜状態で設けることができる。液晶アクリレート単量体の適当なグループを次の式 1 で示すことができる：式 1



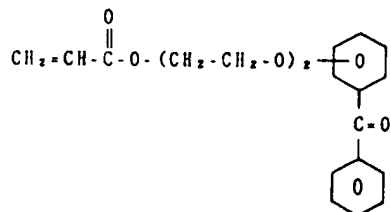
また、上記式 1 において R_1 は H または CH_3 を示し、および R_2 はアルキル基、芳香族環、シアノ基またはその組合せを示す。上記アクリレート単量体の有用な例の単量体は次の式 4 で示すことができる：

式 4



また、次に示す式 11 の単量体を例示できる。

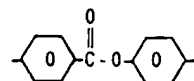
式 11



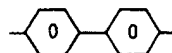
本発明による画像表示セルの好適例において、液晶メタ (アクリレート) 単量体は次の式 2 およ

上記式 1 において、-A- はフレキシブル スペース、例えば $-(\text{CH}_2)_x-$ 、 $-(\text{CH}_2)_x\text{O}-$ 、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$ (ここに $x = 1 \sim 15$) および $-(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_y-$ (ここに $y = 1 \sim 8$) を示し、および -B- は例えば次の式 7, 8, 9 または 10 で示すメソゲニック基 (mesogenic group) を示す：

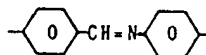
式 7



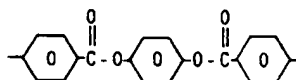
式 8



式 9

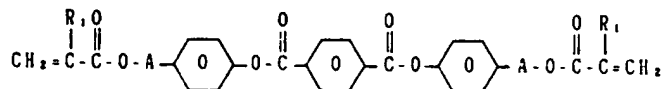


式 10

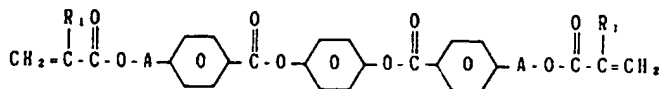


び 3 で示す単量体を例示できる。これらの式 2 および 3 の単量体は、重合の際に架橋構造を形成するジアクリレートである：

式 2

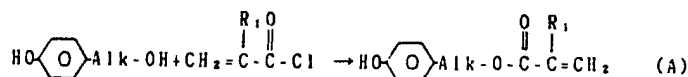


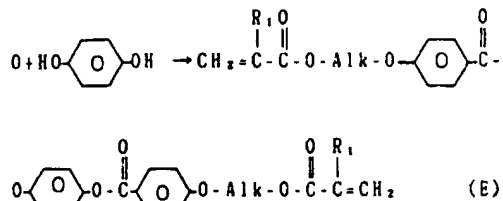
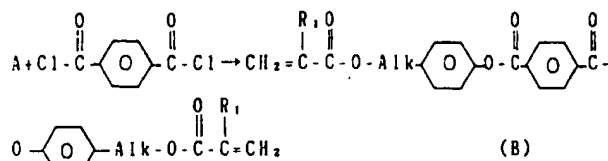
式 3



上記式 2 および 3 の単量体は新規な物質である。また、本発明はこれらの新規な物質に関する。式 2 の単量体は次の反応式 1 で示す化学プロセスにより作ることができる：

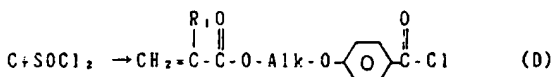
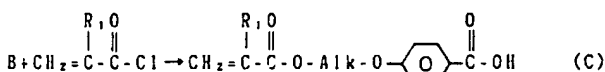
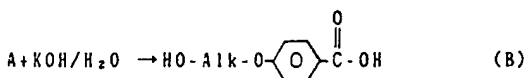
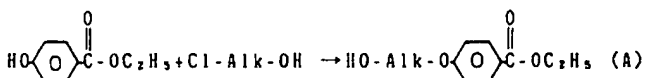
反応式 1



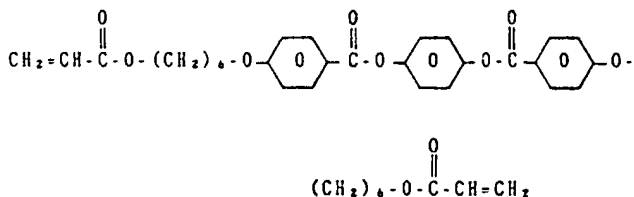


式 3 の単量体は次の反応式 II により作ることができる：

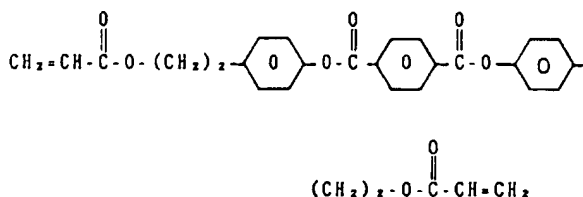
反應式Ⅱ



式 5



式 6



単量体のメソゲニック基を電界または磁界において配向する場合には、単量体を温度の上昇により可能な液晶相に転移する必要がある。上記式4の場合、結晶からネマチックへの転移は89℃で生じ、ネマチックからイソトロピック状態への転移は単量体を加熱する際に98.5℃で生ずると共に、

二三の反応はケトン、エーテルまたは炭化水素のような不活性有機溶剤の存在で普通のように行うことができる。反応式Ⅰの反応AおよびBはラシネ (racine)、特にトリエチルアミンおよび1-ジメチルアミノ-ピリジンの混合物 (10:1) の存在で行う。反応式Ⅱの反応AはNaOHおよびNaIの存在で行う。反応式Ⅱの反応CおよびEは反応式Ⅰにおいて示した上記アミンの存在で行う。反応式ⅠおよびⅡにおいて、R₁は上述すると同様の意味を有し、アルキレン基に存在している。

ジアクリレート単量体としては、次の式 5 および 6 で示す有用な単量体を例示できる：

冷却する際にイソトロピック状態からネマチック状態への転移は98℃で生じ、ネマチックからスメクチック状態への転移は78℃で生じ、およびスメクチック状態から結晶状態への転移は49℃で生ずる。この事は、配向およびその場での (in situ) 重合は配向相の所望状態に影響されるが89~98℃の温度で生ずる。

上記式5のアクリレート単量体の場合には、結晶からスメクチックへの加熱サイクルにおける転移は17℃で生じ、スメクチックからネマチックへの転移は93℃で生じ、およびネマチックからイソトロピックへの転移は193℃で生ずる。このために、上記式4の単量体についての配向は77~153℃の範囲の温度で生ずる。

上記式6の化合物は結晶からネマチックに129℃で転移し、ネマチックからイソトロピックに149℃で転移する。

単量体、特にメソゲニック基の配向を行う温度は単量体の混合物の使用によって減少させることができ、この場合配向を別々に生じさせるのみな

らず、比較的到低い温度、可能ならば周囲温度で生じさせることができる。他の変形例として、重合体を単量体に混合した混合物を使用でき、この場合重合体は溶剤として使用する単量体以外の単量体から形成することができる。

配向単量体の重合は化学線、特に UV-光に露光して生じさせるのが好ましい。重合は、アクリレート単量体は少量、好ましくは10重量%の光開始剤を添加することによって促進することができる。重合は酸素を排除しながら行うのが好ましい。重合の結果として、メソゲニック基の配向を固定し、このために異方性を広い温度範囲内に維持することができる。

使用する光開始剤は知られており、例えば「イルガキュアー (Irgacure) 651」(CIBA-Geigyの登録商標)を示すことができる。

単量体の被膜は基板材料上に直接に設けることができるが、しかし、初めにかかる基板材料に γ -メタクリロキシプロピル トリメトキシシランまたは γ -アミノプロピルシランからなる結合層を

設けることができる。好ましい他の例としては、重合を単量体と混合しない光開始剤の存在で行うことができ、しかも光開始剤を表面に結合し、単量体の液晶特性を変化しないようにでき、この場合非液晶光開始剤と混合し、更に重合を表面から生じさせ、重合体鎖を表面に結合させる。この手段において、重合体が表示セルの液晶材料6に随意に溶解するのを防止することができる。

光開始剤は、表面に既知の方法により基板に γ -アミノプロピルシラン層を最初に設けることによって結合でき、しかる後に基板を光開始剤をTHF(テトラヒドロフラン)に溶解した溶液に浸漬する。この目的のために、上記式9の光開始剤の5%溶液を用いることができる。周囲温度において反応は γ -アミノプロピルシランと上記式9の化合物とて生じ、このために基板にアミノ基およびベンゾフェノン基を含む材料の表面被膜を設けることができ、かかるアミノ基はベンゾフェノン基の光開始における促進作用を有している。

化学線を電子放射で行う場合には、開始剤を使

用する必要がない。単量体におけるメソゲニック基の配向を比較的に高い温度で行う場合には、この比較的に高い温度において、むしろ重合の可能性が生じ、このために配向は比較的に低い温度で行い、次いで配向単量体基を重合により固定する(freeze)のが好ましい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の画像表示セルの断面図である。

- 1, 2…対向して配置したプレート
- 3…リング
- 4, 5…電極
- 6…ネマチック液晶(液晶材料)
- 7…配向層

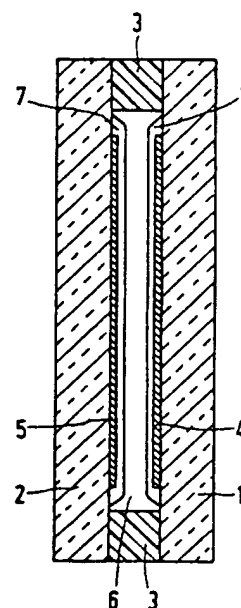


FIG.1